

5.293
P 30970

(1857) 1

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

DE LA PRÉSENCE DE L'ARSENIC
DANS DIVERS ÉCHANTILLONS DE FIL DE FER DU COMMERCE.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE,

Le samedi 26 décembre 1857,

Pour obtenir le titre de Pharmacien de première classe,

PAR ALPHONSE BELIN,

DE VERSAILLES (SEINE-ET-OISE).

Interne des hôpitaux civils de Paris,
Membre de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques
et de la Société des sciences naturelles et médicales
de Seine-et-Oise.



1857-1858

PARIS.

E. THUNOT ET C^e, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

REU RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON.

1857



P. 5293 (1857) 1

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

DE LA PRÉSENCE DE L'ARSENIC

DANS DIVERS ÉCHANTILLONS DE FIL DE FER DU COMMERCE.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE,

Le samedi 26 décembre 1857.

Pour obtenir le titre de Pharmacien de première classe,

PAR ALPHONSE BELIN,

DE VERSAILLES (SEINE-ET-OISE),

Interne des hôpitaux civils de Paris,
Membre de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques
et de la Société des sciences naturelles et médicales
de Seine-et-Oise.



PARIS.

E. THUNOT ET C^e, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON.

—
1857

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. BUSSY, Directeur.
GUIBOURT, Secrétaire, Agent comptable.
VALENCIENNES, Professeur titulaire.

PROFESSEURS.

MM. BUSSY. }
GAULTIER DE CLAUVERY. } Chimie.
LECANU. }
CHEVALLIER. } Pharmacie.
CAVENTOU. Toxicologie.
GUIBOURT. { Histoire naturelle
des médicaments.
CHATIN. Botanique.
VALENCIENNES. Zoologie.
J. REGNAULD. Physique.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. MOQUIN-TANDON,
E. SOUBEIRAN.

AGRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. FIGUIER, pour la chimie.
ROBIQUET, — la physique.
REVEL, — la toxicologie.
LUTZ, — la pharmacie.
L. SOUBEIRAN, — l'histoire naturelle.

NOTA. L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.

**A MON PÈRE, A MA MÈRE,
A MA GRAND'MÈRE.**

A MON ONCLE ADRIEN LOIR,

PROFESSEUR DE CHIMIE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BESANÇON.

Je prie MM. COLIN, ancien Professeur de chimie à l'École militaire de Saint-Cyr, SCHAEUFFÈLE, Docteur ès sciences, Pharmacien à Paris, et PERSONNE, Pharmacien en chef de l'hôpital de la Pitié, préparateur des cours de chimie de l'École de pharmacie, de recevoir l'expression de ma sincère reconnaissance, pour la constante bienveillance qu'ils m'ont témoignée et pour les leçons si profitables qu'ils m'ont données dans le cours de mes études.

DE LA PRÉSENCE DE L'ARSENIC

DANS DIVERS ÉCHANTILLONS DE FIL DE FER DU COMMERCE.



La présence de l'arsenic dans certains échantillons de fer est sans doute un fait bien constaté dans la science ; cependant on pense généralement que ce métalloïde ne se rencontre dans le fer que rarement et d'une manière tout accidentelle. En effet, dans presque tous les ouvrages récents de chimie, on cite le charbon, le silicium, le soufre et le phosphore comme les corps qui altèrent le plus habituellement la pureté du fer, et on ne fait pas mention de l'arsenic dans leur nombre. De plus, on sait que la présence d'une faible proportion de corps étrangers dans ce métal influe notablement sur certaines de ses propriétés physiques et principalement sur sa ductilité. Ainsi, la plus petite quantité de phosphore suffit pour rendre le fer *cassant à froid*, tandis qu'il devient cassant quand on le forge à la température rouge, pour peu qu'il contienne de l'arsenic ou du soufre : cette dernière sorte de fer porte le nom de *fer rowerin* et ne peut servir à la fabrication du fil, pour laquelle on n'emploie que le métal provenant des meilleures fontes au bois affinées également au bois. C'est pour cela qu'on recommande l'emploi des fils d'archal toutes les fois qu'on a besoin de fer pur dans les laboratoires.

Cependant il n'est pas rare de rencontrer des échantillons de fil de fer arsenical. Dans cette thèse que je sou mets au jugement de l'École de pharmacie, je me propose d'établir que beaucoup d'espèces de fer à l'état de fils plus ou moins fins renferment de l'arsenic en quantité notable sous de faibles poids.

Pour traiter cette question d'une manière complète, il faudrait d'abord constater la présence de l'arsenic dans certains échantillons de fil de fer,

puis en déterminer les proportions et voir enfin si ces proportions ne varieraient pas selon la provenance de ces fils, ou selon le minerai qui a servi à l'extraction du fer dont ils sont faits; mais la difficulté de se procurer des fils de fer de provenance certaine, et l'énorme quantité d'échantillons qu'il faudrait soumettre aux expériences, si l'on voulait comparer les produits de toutes les usines de France (1), m'ont obligé de restreindre ce travail; car je n'ai pas voulu entreprendre, sur des échantillons du commerce et d'origine incertaine, des dosages d'arsenic qui n'auraient offert aucun intérêt.

Forcé, par des circonstances particulières, à me présenter immédiatement pour obtenir le diplôme de pharmacien, je prie MM. les professeurs de vouloir bien agréer ce travail qui, limité à la constatation de l'arsenic dans quelques échantillons de fil de fer, offre, je crois, encore assez d'importance pour le pharmacien et le chimiste-légiste dans la solution de questions relatives aux expertises judiciaires.

Les méthodes et procédés que j'ai employés sont une reproduction de

(1) Pour donner une idée du nombre de ces usines, il suffira de citer leur classification administrative, d'après MM. Flachet, Barrault et Petiet (*Traité de la fabrication de la fonte et du fer*).

Les usines sont divisées en 4 classes :

	•	
	}	1 ^o Groupe de l'Est.
	}	2 ^o — du Nord-Est.
	}	3 ^o — de l'Indre.
La 1 ^{re} comprend 5 groupes.	}	4 ^o — du Périgord.
	}	5 ^o — du Sud-Est.
	}	6 ^o — du Nord-Est.
	}	7 ^o — de la Champagne et de la Bourgogne.
La 3 ^e comprend 4 groupes.	}	8 ^o — du Centre.
	}	9 ^o — du Sud-Ouest.
	}	10 ^o — des houillères du Nord.
La 2 ^e comprend 2 groupes.	}	11 — des houillères du Sud.
	}	12 ^o — des Pyrénées et de la Corse.
La 4 ^e comprend 1 groupe.		

Ces groupes comprennent plusieurs départements.

En 1843, on comptait en France, d'après le tableau publié par l'administration, 3,649 établissements où l'on s'occupait de la métallurgie du fer, dont 2,818 en activité et 831 en chômage.

De ces 3,649 usines, 2,663 étaient consacrées à la fabrication de la fonte et du fer, 440 à celle du petit fer, et 546 à celle de la fonte moulée.

Ces divers établissements ont livré au commerce, en 1845, 3,150,125 quintaux métriques de fer, et 4,271,753 quintaux métriques de fonte.

ceux que les experts mettent en usage pour la recherche de l'arsenic dans les matières suspectes : c'est pourquoi j'ai donné à ce travail la forme d'un rapport de chimie légale, et je l'ai divisé en cinq parties :

- I. Essais des réactifs ;
- II. Procédés employés ;
- III. Essais ;
- IV. Considérations sur les résultats obtenus, et applications aux questions de chimie légale ;
- V. Conclusions.

I. — ESSAI DES RÉACTIFS.

Les agents que j'ai mis en usage dans mes expériences sont :

L'acide sulfurique, l'acide azotique, rarement l'acide chlorhydrique, l'eau distillée et le zinc.

La pureté de ces corps a été constatée par les procédés suivants :

1° *Acide sulfurique.* — L'acide sulfurique qui a servi aux essais a été purifié par la distillation. Quelques gouttes de cet acide évaporées sur une lame de platine ne laissaient aucun résidu : il ne donnait aucun précipité par l'hydrogène sulfuré. Introduit en grande quantité dans l'appareil de Marsh, il ne s'est formé aucune trace d'anneau, pendant deux heures d'action.

2° *Acide azotique.* — Cet acide a servi à oxyder le fil de fer qui est peu attaqué par l'acide sulfurique. Pour m'assurer de sa pureté, j'ai appliqué à du zinc préalablement essayé le traitement que j'ai fait subir aux fils de fer. Ainsi 100 grammes de ce zinc ont été dissous dans 200 grammes d'acide azotique : après avoir évaporé la solution à siccité, j'ai repris le résidu à chaud successivement par l'acide sulfurique concentré, et par l'eau distillée. La liqueur filtrée a été introduite dans un appareil de Marsh : pendant une expérience de deux heures, il ne s'est formé ni la plus petite tache ni le moindre vestige d'anneau métallique.

3° *Zinc.* — Le zinc qui a servi pour les opérations était du zinc de la

Vieille-Montagne : c'était déjà une garantie de sa pureté comme il résulte des recherches de M. Schaeuffèle. 200 grammes de ce zinc, c'est-à-dire une quantité triple de celle que j'employais habituellement, ont été introduits dans l'appareil de Marsh. Cet appareil a fonctionné pendant deux heures et demie, et il n'a été obtenu aucune trace d'arsenic : les essais tentés pour reconnaître la pureté de l'acide azotique ont confirmé ce résultat.

4° *Eau distillée.* — Cette eau, distillée avec le plus grand soin, ne donnait aucun précipité avec les réactifs ordinaires : évaporée sur une feuille de platine elle ne laissait aucun résidu. Elle n'a donné aucune tache dans l'appareil de Marsh.

5° *Acide chlorhydrique.* — Cet acide n'a été employé que dans un très-petit nombre de circonstances pour alimenter l'appareil de Marsh ; les résultats de ces expériences ayant toujours été négatifs, ils ont démontré par cela même la pureté de cet acide, qui n'a rien fourni par ces réactifs.

Quant aux appareils et autres objets que j'ai employés dans mes opérations, je me suis assuré avant chaque expérience qu'ils étaient bien exempts d'arsenic.

Les *filtres* ont été lavés à l'eau acidulée chaude et le liquide de lavage introduit dans l'appareil de Marsh n'a jamais donné de taches ni d'anneaux métalliques.

Les *flacons, tubes et bouchons* ont été lavés, selon la recommandation de M. Orfila, d'abord avec une eau alcaline, puis écurés avec du sable et lavés à grande eau.

L'*amiante* qui a servi à dessécher les gaz, après avoir été traitée par l'acide sulfurique et lavée à grande eau, a été soumise à une forte calcination.

Enfin *tous les appareils de Marsh* ont fonctionné à blanc, pendant trois quarts d'heure au moins, avant l'introduction de la solution de sulfate de fer, et jamais il n'ont donné, soit dans le tube de dégagement, soit sur la porcelaine, le moindre dépôt suspect.

Tels sont les essais que j'ai fait subir aux réactifs pour m'assurer de leur pureté ; pendant toute la durée de mes expériences, j'ai pu me convaincre qu'ils avaient été suffisants, à cause du grand nombre de résultats négatifs que j'ai obtenus dans l'analyse de certains échantillons de fil de fer.

II. — PROCÉDÉS EMPLOYÉS.

Le procédé qui s'offre le premier à l'esprit pour déceler la présence de l'arsenic dans le fer est l'emploi d'un appareil de Marsh fonctionnant au moyen de ce métal ; mais ce procédé offre une grande difficulté d'exécution.

En effet, la plupart des fils de fer du commerce sont très-difficilement attaqués par l'acide sulfurique. Cette action est bien rendue un peu plus rapide quand on vient à toucher le fil de fer avec un fil de platine, mais elle cesse dès que le contact n'a plus lieu.

Si au contraire on ajoute du fer à un appareil de Marsh ordinaire, c'est-à-dire alimenté par du zinc, l'action de l'acide sulfurique est singulièrement accrue, mais le zinc seul est attaqué et à la fin de l'opération on retrouve le fer dans l'état où il a été introduit, sans qu'il ait subi la moindre altération, ce qui est d'accord avec les lois électriques.

L'acide chlorhydrique attaque beaucoup plus facilement le fer que l'acide sulfurique. Cependant son action sur quelques échantillons n'est pas assez vive pour qu'on puisse obtenir un dégagement régulier. De plus l'emploi de cet acide dans l'appareil de Marsh présente un grave inconvénient en ce qu'une partie du chlorure de fer qui se forme peut être entraînée par le courant d'hydrogène et déposer sur la porcelaine des taches simulant celles de l'arsenic. Cette cause d'erreur m'a fait renoncer à l'emploi de cet acide dans la plupart de mes expériences ; je n'y ai eu recours que dans un très-petit nombre de cas, lorsque je voulais m'assurer si certains échantillons de fer dont un faible poids n'avait fourni que des traces d'arsenic, donneraient des anneaux sensibles en opérant sur des quantités beaucoup plus considérables.

Ne pouvant traiter directement le fer par un acide dans l'appareil de Marsh, j'ai dû avoir recours à un moyen détourné, et celui que j'ai employé consistait à introduire dans cet appareil le fil de fer en solution, ce qui m'a permis d'agir sur de petites quantités de matière, et par conséquent d'arriver à des résultats plus rigoureux.

Un faible poids du fer à essayer, 1^{re},50 à 5 grammes, a été traité par une suffisante quantité d'acide azotique pur ; j'ai fait évaporer la solution

à siccité, et j'ai repris à chaud le résidu par l'acide sulfurique concentré, pour chasser les dernières traces d'acide azotique, dont la présence aurait pu être nuisible dans l'appareil de Marsh ; la liqueur ainsi obtenue a été étendue d'eau distillée et introduite, après filtration, dans un appareil de Marsh monté d'après les indications de la commission de l'Institut, et ayant fonctionné à blanc pendant 45 minutes. J'ai continué à faire aller l'appareil pendant trois quarts d'heure, quand il se formait un anneau métallique, pendant une heure et demie, quand il n'y avait aucun dépôt arsenical.

L'action de l'acide azotique varie beaucoup selon les différents fils de fer employés ; ainsi les uns sont immédiatement dissous, même à froid, tandis que les autres ont besoin d'être portés à une température élevée pour que la réaction commence. Quelques-uns même n'ont pu être attaqués par l'acide azotique qu'après l'addition dans cet acide de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Du reste, je n'ai pas remarqué que les échantillons qui m'ont donné des résultats positifs aient été plus ou moins vivement attaqués que les autres, et on ne peut attribuer à la présence de l'arsenic dans le fer ces différences d'intensité dans l'action de l'acide azotique.

Les taches et les anneaux obtenus ont été soumis à divers essais ayant pour but de constater leur nature, et dans toutes ces expériences, ils ont toujours présenté les caractères de l'arsenic.

Ainsi, 1° Chauffés à la lampe, les anneaux se sont déplacés dans les tubes, les taches ont disparu.

2° Volatilisées au contact de l'air, les taches ont développé l'odeur alliagée qui est propre à l'arsenic.

3° Les dépôts métalliques, traités par l'acide azotique concentré, se sont dissous immédiatement.

4° Cette solution, évaporée à siccité, a laissé un dépôt blanc qui, traité par quelques gouttes d'azotate d'argent bien neutre, a donné un précipité rouge brique d'arséniate d'argent.

5° Les anneaux chauffés dans un tube incliné ont brûlé dans le courant d'air, et sont venus se déposer à l'état d'acide arsénieux, sous forme d'une couche blanche cristalline, dans la partie la plus élevée du tube.

6° D'autres anneaux soumis à l'action du chlore se dégagent d'un flacon d'eau chlorée ont disparu presque instantanément ; ils ont reparu colo-

rés en jaune clair, après avoir été placés au-dessus d'un flacon renfermant une dissolution d'acide sulfhydrique.

Par ce procédé, dû à M. Devergie, j'ai obtenu dans le même tube un anneau de sulfure jaune d'arsenic, surmonté d'une portion d'anneau miroitant d'arsenic métallique.

Ces essais m'ont pleinement démontré que les taches et les anneaux obtenus étaient formés par de l'arsenic. Cependant j'ai également constaté sur quelques-uns d'entre eux plusieurs autres propriétés de ce corps, comme sa solubilité dans la liqueur de Labarraque, et sa coloration en jaune citron foncé par la vapeur d'iode; mais, dans ces expériences, j'ai moins eu pour but de démontrer la présence de l'arsenic dans les dépôts obtenus, que de vérifier par moi-même quelques caractères de ce métalloïde.

III. — ESSAIS.

J'ai déjà fait observer que l'objet de ce travail est une simple constatation de la présence de l'arsenic dans le fer, et que je ne me suis nullement occupé de la provenance des fils dont j'ai fait l'analyse. Je dois dire cependant que ces échantillons n'ont pas été pris au hasard, et que j'ai eu soin de les choisir chez divers marchands de Paris et de Versailles, de manière à pouvoir soumettre aux expériences le plus grand nombre possible de fils d'origines différentes.

Ces fils sont de trois sortes :

1° Les uns sont les fils de fer ordinaires; ils se distinguent en *fils recuits* et *fils non recuits* dits *fils clairs*. Chacune de ces espèces se divise en vingt numéros, dont la grosseur va en augmentant du n° 1 au n° 20.

2° Les fils de fer qui servent à construire les montures de quelques menus objets, et qui sont plus fins que les précédents, sont dits *fils à carcasse*. On les divise également en fils recuits et fils clairs, et ils sont numérotés d'après leur finesse, c'est-à-dire que le n° 1 est le plus gros et le n° 20 le plus fin.

3° Les autres fils que j'ai expérimentés sont les fils de clavecin ou fils

d'archal : on les désigne sous le nom de *cordes anglaises*, quoiqu'on en fabrique également en France. Leurs numéros correspondent à ceux des fils de fer ordinaires ; mais les numéros inférieurs n'existent pas : le n° 7 offre le fil le plus fin qui se trouve dans le commerce. C'est dans ces fils que la constatation d'arsenic offre, je crois, le plus d'importance ; en effet, ils sont considérés comme les fils de fer les plus purs, et en cette qualité ce sont eux dont on conseille l'emploi dans les laboratoires toutes les fois qu'on a besoin de fer à l'état de pureté.

Enfin j'ai continué ces recherches sur plusieurs objets fabriqués en fil de fer qui peuvent se trouver dans les cercueils, et dans lesquels la présence de l'arsenic pourrait compliquer certaines questions de chimie légale. Telles sont les épingles, les agrafes d'acier, et enfin les montures des chapelets que dans divers pays on a coutume de mettre entre les doigts des morts. J'ai, par la même occasion, tenté également quelques expériences sur les clous et sur les vis qu'on emploie dans la fabrication des cercueils.

Ainsi les essais auxquels je me suis livré peuvent être divisés de la manière suivante :

- 1° Essais des fils de fer ordinaires ;
- 2° — des fils à carcasse ;
- 3° — des cordes de piano ;
- 4° — de divers objets en fil de fer.

1° — FILS DE FER ORDINAIRES.

1^{er} ESSAI. — *Fil de fer recuit n° 2.*

- 5 grammes de ce fil sont soumis à l'action de
- 30 — acide azotique et repris après évaporation par
- 15 — acide sulfurique.

La liqueur étendue d'eau et filtrée est introduite dans un appareil de Marsh, fonctionnant à blanc depuis 45 minutes.

Au bout d'une heure et demie, pas de taches. — Simple trace d'anneau métallique.

2° ESSAI. — *Fil de fer recuit n° 3.*

Poids du fil employé.	5 grammes.
— de l'acide azotique. . .	30
— de l'acide sulfurique. .	15

Cinq minutes après l'introduction de la liqueur dans l'appareil de Marsh, apparition de taches arsenicales.

Après trois quarts d'heure d'expérience, anneau miroitant de 15 millimètres environ de longueur.

Tube n° III. — 1^{er} Tableau. — Pièce de conviction.

3° ESSAI. — *Fil de fer recuit n° 4.*

Poids du fil employé.	5 grammes.
— de l'acide azotique. . .	30
— de l'acide sulfurique. .	15

Quelques minutes après l'introduction de la liqueur dans l'appareil de Marsh, formation de taches peu nombreuses.

Au bout de trois quarts d'heure, anneau miroitant et peu épais d'une longueur de 15 millimètres environ.

Tube n° IV. — 1^{er} Tableau. — Pièce de conviction.

4° ESSAI. — *Fil de fer recuit n° 6.*

1 ^{re} <i>Expérience.</i> Poids du fil employé.	5 grammes.
— de l'acide azotique. . .	30
— de l'acide sulfurique. .	15

Immédiatement après l'introduction, taches très-nombreuses cessant de se produire, dès que l'anneau commence à paraître.

Huit minutes plus tard, apparition d'un très-bel anneau miroitant qui atteint une longueur de 25 millimètres en 45 minutes.

Tube n° V. — 1^{er} Tableau. — Pièce de conviction.

2° *Expérience.* 5 grammes du même fil traités de la même manière donnent immédiatement des taches qui continuent à s'obtenir facilement pendant toute la durée de l'expérience.

Au bout de trois quarts d'heure il ne s'est formé qu'un très-léger anneau, probablement à cause de la marche rapide de l'appareil et de la largeur du tube de dégagement.

Cet anneau a servi à constater quelques propriétés essentielles de l'arsenic ; ainsi il a été transformé en acide arsénieux qui projeté sur des charbons ardents, a répandu l'odeur alliagée de l'arsenic.

Soucoupe n° 1. — Pièce de conviction.

5° ESSAI. — *Fil de fer recuit n° 9.*

Poids du fil employé.....	5 gr.
— de l'acide azotique.....	30
— de l'acide sulfurique.....	15

Pendant un traitement d'une heure et demie dans l'appareil de Marsh, il ne s'est formé aucun dépôt ni dans le tube, ni sur la porcelaine.

6° ESSAI. — *Fil de fer recuit n° 13.*

1° <i>Expérienc.</i> Poids du fil employé.....	4 gr. 50 c.
— de l'acide azotique.....	30
— de l'acide sulfurique.....	15

Taches immédiates dans l'appareil de Marsh, anneau miroitant apparaissant immédiatement et occupant une longueur de 2 centimètres au bout de trois quarts d'heure.

Tube n° VII. — 1^{er} Tableau. — Pièce de conviction.

2° *Expérience.* Cinq grammes du même fil donnent, après trois quarts d'heure d'un traitement semblable, un très-bel anneau miroitant, sur lequel on a obtenu les réactions suivantes :

1° Il a disparu au moyen du chlore gazeux. Soumis ensuite à l'action de l'acide sulfhydrique, il a reparu coloré en jaune clair.

2° Le sulfure ainsi produit dissout dans l'acide nitrique et traité après évaporation par l'azotate d'argent neutre, a donné un précipité rouge brique d'arséniate d'argent qui a été conservé.

Tube n° I. — 1^{er} Tableau. — Pièce de conviction.

7° ESSAI. — *Fil de fer clair n° 6.*

Poids du fil employé.....	5 gr.
— de l'acide azotique.....	30
— de l'acide sulfurique.....	15

Immédiatement après l'introduction de la liqueur dans l'appareil de Marsh, formation de taches.

Au bout de cinq minutes, apparition d'un anneau qui va en augmentant, devient miroitant et atteint une longueur de 45 millimètres en cinquante minutes.

Une partie de cet anneau est soumise successivement à l'action du chlore et à celle de l'acide sulfhydrique gazeux. On obtient ainsi un léger anneau de sulfure jaune d'arsenic de 35 millimètres de longueur surmonté d'un anneau miroitant d'arsenic métallique long de 4 centimètres environ.

Tube n° II. — 1^{er} Tableau. — Pièce de conviction.

8° ESSAI. — *Fil de fer clair n° 8.*

Poids du fil employé.....	5 gr.
— de l'acide azotique.....	30
— de l'acide sulfurique.....	15

Taches immédiates, anneau miroitant apparaissant au bout de dix minutes et occupant une longueur de 3 centimètres environ, après une expérience de cinquante minutes.

Tube n° IV. — 1^{er} Tableau. — Pièce de conviction.

2° — FILS DE FER A CARCASSE.

9° ESSAI. — *Fil à carcasse recuit n° 10.*

1 ^{re} Expérience. Poids du fil employé.....	2 gr. 50 c.
— de l'acide azotique.....	15
— de l'acide sulfurique.....	10

Taches apparaissant trois minutes après l'introduction de la solution dans l'appareil de Marsh.

Léger anneau non miroitant de 10 millimètres de long au bout de cinquante minutes.

Tube n° IIIa. — 2° Tableau. — Pièce de conviction.

2 ^e Expérience. Poids du fil employé.....	5 gr.
— de l'acide azotique.....	30
— de l'acide sulfurique.....	15

Au bout de deux minutes, apparition de taches arsenicales et d'un brillant anneau miroitant qui atteint en trois quarts d'heure une longueur de 3 centimètres.

Après avoir servi à reconnaître quelques-unes des propriétés caractéristiques de l'arsenic, cet anneau a été transformé en arséniate d'argent.

Tube n° 1a. — 2° Tableau. — Pièce de conviction.

10^e ESSAI. — *Fil à carcasse recuit n° 12.*

Poids du fil employé.....	5 gr.
— de l'acide azotique.....	30
— de l'acide sulfurique.....	15

Cinq minutes après l'introduction de la liqueur dans l'appareil de Marsh, quelques taches très-petites et très-difficiles à obtenir.

Au bout d'une heure, il s'est formé un très-léger anneau non miroitant de 15 millimètres environ.

Tube IVa. — 2° Tableau. — Pièce de conviction.

11^e ESSAI. — *Fil à carcasse recuit n° 14.*

1 ^{re} Expérience. Poids du fil employé.....	5 gr.
— de l'acide azotique.....	30
— de l'acide sulfurique.....	15

Après une expérience qui a duré une heure et demie, pas le moindre vestige de dépôt arsenical dans le tube ni sur la porcelaine.

2 ^e Expérience. Poids du fil employé.....	8 gr.
— de l'acide azotique.....	50
— de l'acide sulfurique.....	30

Résultat négatif comme précédemment au bout du même laps de temps.

12^e ESSAI. — *Fil à carcasse recuit n° 20.*

1 ^{re} Expérience. Poids du fil employé.....	2 gr. 50
— de l'acide azotique.....	15
— de l'acide sulfurique.....	10

Il se forme au bout de quelque temps un léger anneau arsenical qui disparaît bientôt, le dégagement du gaz étant devenu trop rapide. On obtient quelques taches qui donnent les réactions de l'arsenic par la chaleur et l'acide azotique.

2 ^e Expérience. Poids du fil employé.....	2 gr. 50
— de l'acide azotique.....	15
— de l'acide sulfurique.....	10

Quelques taches.

Très-léger anneau non miroitant au bout d'une heure d'expérience.

Tube VI a. — 2^e Tableau. — Pièce de conviction.

13^e ESSAI. — *Fil à carcasse clair n° 16.*

1 ^{re} Expérience. Poids du fil employé.....	5 gr.
— de l'acide azotique.....	30
— de l'acide sulfurique.....	15

Moins de deux minutes après l'introduction de la liqueur dans l'appareil de Marsh, formation de quelques belles taches.

En même temps apparition d'un très-bel anneau miroitant, occupant une longueur d'environ 4 centimètres au bout de cinquante minutes.

Tube V a. — 2^e Tableau. — Pièce de conviction.

2^e Expérience. Sur les mêmes quantités de fil et de réactifs.

Immédiatement apparaît un anneau métallique très-miroitant de 3 centimètres de long au bout de quarante minutes.

Cet anneau est dissout dans l'acide azotique et traité, après évaporation, par l'azotate d'argent neutre qui donne un abondant précipité rouge brique d'arséniate d'argent. Ce précipité a été conservé.

Tube II a. — 2^e Tableau. — Pièce de conviction.

3^o — CORDES DE PIANO.

14^e ESSAI. — *Corde anglaise n^o 7.*

1 ^{re} <i>Expérience.</i> Poids du fil employé.	2 gr. 50
— de l'acide azotique.	15
— de l'acide sulfurique.	10

Huit minutes après l'introduction de la solution dans l'appareil de Marsh, apparition d'un anneau qui atteint une dimension de 2 centimètres au bout de trois quarts d'heure.

Tube IV b. — 3^e Tableau. — Pièce de conviction.

2 ^e <i>Expérience.</i> Poids du fil employé.	5 gr.
— de l'acide azotique.	30
— de l'acide sulfurique.	15

Le liquide introduit dans l'appareil de Marsh donne immédiatement des taches qui couvrent une soucoupe.

Ces taches, dissoutes dans l'acide azotique et traitées après évaporation par l'azotate d'argent, donnent un précipité d'arséniate d'argent.

Tube I b. — 3^e Tableau. — Pièce de conviction.

L'anneau commence à parattre cinq minutes après les taches. Au bout de quarante minutes, il couvre une étendue de 15 millimètres. Cet anneau a été transformé en sulfure jaune d'arsenic par expositions successives au chlore et à l'hydrogène sulfuré.

Tube III b. — 3^e Tableau. — Pièce de conviction.

15° ESSAI. — *Corde anglaise n° 8.*

Poids du fil employé.	1 gr. 70
— de l'acide azotique.	15
— de l'acide sulfurique.	8

Au bout d'une heure et demie, aucune trace d'anneau ni de tache.

16° ESSAI. — *Corde anglaise n° 10.*

1 ^{re} <i>Expérience.</i> Poids de la corde employée.	2 gr. 50
— de l'acide azotique.	15
— de l'acide sulfurique.	10

Résultat complètement négatif après une opération d'une heure et demie.

2 ^e <i>expérience.</i> Poids du fil employé.	5 gr.
— de l'acide azotique.	30
— de l'acide sulfurique.	15

Même résultat au bout du même temps.

17° ESSAI. — *Corde de piano n° 11.*

Poids du fil employé.	3 gr. 50
— de l'acide azotique.	30
— de l'acide sulfurique.	15

Après un traitement d'une heure et demie, pas la moindre trace de dépôt suspect.

18° ESSAI. — *Corde anglaise n° 12.*

Poids du fil employé.	5 gr.
— de l'acide azotique.	30
— de l'acide sulfurique.	15

Taches n'apparaissant qu'après un très-long temps, quinze minutes environ. Il se forme un petit anneau qui a été transformé en arséniate d'argent.

Tube II b. — 3° Tableau. — Pièce de conviction.

19° ESSAI. — *Corde de piano n° 12.* — Autre provenance que la précédente.

Poids du fil employé.....	4 gr. 20
— de l'acide azotique.....	30
— de l'acide sulfurique.....	15

Au bout de cinq à six minutes, l'appareil allant très-fort, il se forme quelques belles taches; puis il devient impossible d'en obtenir. Après une heure d'expérience, il ne s'est formé qu'un anneau métallique à peine sensible.

Tube V b. — 3° Tableau. — Pièce de conviction.

20° ESSAI. — *Corde anglaise n° 14.*

Poids du fil employé.....	5 gr.
— de l'acide azotique.....	30
— de l'acide sulfurique.....	15

Expérience ayant duré une heure et demie. Résultat complètement négatif.

21° ESSAI. — *Corde de piano n° 16.*

Poids du fil employé.....	1 gr. 20
— de l'acide azotique.....	15
— de l'acide sulfurique.....	8

Pendant une heure que l'appareil a marché, il n'a pu être obtenu aucune trace d'arsenic sous forme d'anneau ou de taches.

4° — OBJETS FABRIQUÉS EN FIL DE FER.

22° ESSAI. — *Chaînette de fer provenant d'un chapelet de bois blanc à grains noirs.*

Poids de la chaîne.....	2 gr. 70
— de l'acide azotique.....	20
— de l'acide sulfurique.....	15

La solution introduite dans un appareil de Marsh n'a donné aucune trace d'arsenic après un traitement d'une heure et demie.

23° ESSAI. — *Chainette de fer provenant d'un chapelet en os à grains noirs.*

Poids de la chaîne.....	5 gr.
— de l'acide azotique.....	30
— de l'acide sulfurique.....	15

Après une expérience d'une heure et demie, simples traces d'anneau arsenical. Pas la moindre tache pendant toute la durée de l'opération.

24° ESSAI. — *Chainette de fer provenant d'un chapelet en bois blanc à grains rouges.*

Poids de la chaîne.....	2 gr. 30
— de l'acide azotique.....	20
— de l'acide sulfurique.....	15

Au bout d'une heure et demie, l'expérience a donné un résultat tout à fait négatif.

25° ESSAI. — *Chainette de fer provenant d'un chapelet en bois blanc.*

Poids de la chaîne.....	2 gr. 10
— de l'acide azotique.....	20
— de l'acide sulfurique.....	15

Deux minutes après l'introduction de la liqueur, apparaissent les premières traces d'un anneau métallique qui devient miroitant et occupe une longueur de 3 centimètres au bout de quarante-cinq minutes. Une portion de cet anneau chauffée dans un courant d'air est transformée en acide arsénieux. Une partie de ce dépôt soumise à l'action de l'acide sulfhydrique est convertie elle-même en sulfure d'arsenic; le tube renferme donc trois anneaux distincts : un premier jaune surmonté d'un léger anneau blanc, et à quelque distance un reste d'anneau métallique.

Tube XI c. — 4° Tableau. — Pièce de conviction.

26^e ESSAI. — *Chaînette de fer provenant d'un chapelet en coco.*

Poids de la chaîne.....	2 gr. 20
— de l'acide azotique.....	20
— de l'acide sulfurique....	15

L'appareil de Marsh a fonctionné une heure et demie sans donner de taches; il a formé seulement un faible anneau fauve surmonté d'un très-léger dépôt gris non miroitant.

Tube X c. — 4^e Tableau. — Pièce de conviction.

27^e ESSAI. — *Chaînette de fer servant à faire des montures de chapelet.*

1 ^{re} Expérience. Poids de la chaîne employée. . . .	5 gr.
— de l'acide azotique.....	30
— de l'acide sulfurique....	15

Au bout de quelques minutes, quelques taches légères. Après un traitement d'une heure et demie, le tube de dégagement est simplement coloré en jaune fauve.

2^e Expérience. Pratiquée sur les mêmes poids de chaîne et d'acide.

On obtient également plusieurs taches légères, et après une heure et demie d'opération, un anneau gris non miroitant de 15 millimètres de longueur.

Tube VII c. — 3^e Tableau. — Pièce de conviction.

28^e ESSAI. — *Épingles à cheveux doubles vernies.*

1 ^{re} Expérience. Trois de ces épingles pesant. . . .	2 gr. 80
Sont traitées par acide azotique.	15
— acide sulfurique....	8

Immédiatement après l'introduction de la liqueur dans l'appareil de Marsh, formation de quelques taches; immédiatement aussi, apparition d'un anneau miroitant qui acquiert en trois quarts d'heure une longueur de 35 millimètres.

Tube V c. — 4^e Tableau. — Pièce de conviction.

2^e Expérience. Trois de ces épingles sont soumises à un traitement semblable.

Immédiatement on obtient de belles taches qui recouvrent une soucoupe, et il se forme un anneau qui acquiert les mêmes dimensions que le précédent au bout de trois quarts d'heure. Cet anneau, après avoir servi à vérifier quelques caractères de l'arsenic, a été transformé en arséniate d'argent.

Soucoupe n° 1. — Tube Ic. — 4^e Tableau. — Pièce de conviction.

29^e ESSAI. — *Épingles à cheveux doubles, plus petites que les précédentes et non vernies.*

1 ^{re} <i>Expérience.</i> Huit épingles pesant.	4 gr. 70
Poids de l'acide azotique.	12
— de l'acide sulfurique.	8

Au bout d'une minute, apparition de taches et formation d'un anneau qui atteint une longueur de trois centimètres en 3 quarts d'heure.

Tube VIc. — 4^e Tableau. — Pièce de conviction.

2 ^e <i>Expérience.</i> Poids de six épingles.	4 gr. 20
— de l'acide azotique.	12
— de l'acide sulfurique.	8

L'anneau se forme immédiatement et occupe un espace de 25 millimètres en trois quarts d'heure. Cet anneau a été transformé en sulfure d'arsenic.

Tube IIIc. — 4^e Tableau. — Pièce de conviction.

30^e ESSAI. — *Épingles d'acier bruni de provenance anglaise.*

Seize de ces épingles sont traitées par

Acide azotique.	40 gr.
Acide sulfurique.	6

La liqueur introduite dans l'appareil de Marsh ne donne aucun dépôt suspect au bout d'une heure et demie.

31^e ESSAI. — *Épingles d'acier bruni à tête d'émail noir.*

Douze de ces épingles privées de leurs têtes sont traitées par :

Acide azotique.	45 gr.
Acide sulfurique.	10

Rien au bout d'une heure et demie.

32° ESSAI. — *Épingles d'acier, fabrication française.*

Nombre d'épingles employées..	12 gr.
Poids de l'acide azotique. . . .	15
— de l'acide sulfurique. . . .	8

Rien au bout d'une heure et demie.

33° ESSAI. — *Épingles d'acier à tête d'émail blanc.*

Poids des épingles privées de leurs têtes.	2 gr. 60
Poids de l'acide azotique. . . .	15
— de l'acide sulfurique. . . .	8

Au bout de quatre minutes, quelques taches très-légères : il se forme dans le tube de dégagement de simples traces d'anneau qui n'augmentent pas pendant une heure et demie.

34° ESSAI. — *Agrafes en fer vernissées.*

Nombre d'agrafes employées. .	5
Poids de l'acide azotique. . . .	15 gr.
— de l'acide sulfurique. . . .	8

Moins d'une minute après l'addition de la liqueur à l'appareil de Marsh, formation de taches. Il se produit un fort anneau métallique de 4 centimètres de long au bout de trois quarts d'heure.

Tube IV c. — 4° Tableau. — Pièce de conviction.

35° ESSAI. — *Clous de 2 pouces servant à la fabrication des cercueils.*

Poids de trois de ces clous. . . .	10 gr.
— de l'acide azotique.	15
— de l'acide sulfurique.	30

Au bout de trois quarts d'heure d'expérience, très-léger anneau métallique qui a été transformé en arséniate d'argent.

Tube II c. — 4° Tableau. — Pièce de conviction.

36° ESSAI. — *Clous de cercueil de même dimension, mais d'autre provenance.*

Un certain nombre de ces clous pesant 98 grammes sont soumis dans un appareil de Marsh à l'action de l'acide chlorhydrique pendant une heure et demie. On n'obtient, pendant ce temps, sur une soucoupe que deux ou trois taches d'un jaune très-pâle qu'il est impossible de confondre avec des taches arsenicales. Ces taches sont trop légères pour pouvoir être soumises à l'analyse. Le tube de dégagement ne porte aucune trace d'anneau métallique.

A la fin de l'opération, le poids des clous attaqués est réduit à 60 gram. : les résultats sont dus à 38 grammes de ces clous.

37° ESSAI. — *Clous de cercueil d'autre provenance.*

Poids de trois de ces clous....	40 gr.
— de l'acide azotique.....	45
— de l'acide sulfurique....	25

La liqueur introduite dans l'appareil de Marsh ne donne pas le moindre dépôt au bout d'une heure et demie.

38° ESSAI. — *Mêmes clous que précédemment.*

Vingt de ces clous pesant 70 grammes sont traités par l'acide chlorhydrique dans l'appareil de Marsh.

Résultat complètement négatif après une heure et demie d'expérience.

A la fin de l'opération ces clous ne pèsent plus que 45 grammes : il y a donc eu 25 grammes de clous attaqués.

39° ESSAI. — *Clous ordinaires dits pointes de Paris, n° 10.*

Poids de quinze de ces clous.....	4 gr. 50
— de l'acide azotique.....	30
— de l'acide sulfurique.....	15

Dix minutes après l'introduction de la liqueur dans l'appareil de Marsh, apparition d'un anneau. Les taches ne se montrent qu'ensuite et, pendant toute la durée de l'expérience, sont très-difficiles à obtenir.

Au bout de cinquante minutes, l'anneau obtenu est miroitant quoique léger, et occupe une longueur de 2 centimètres environ.

Tube VIII c. — 4^e Tableau. — Pièce de conviction.

40^e ESSAI. — *Une vis de cercueil.*

Poids de la vis,	9 gram.
— de l'acide azotique,	45
— de l'acide sulfurique,	25

La liqueur introduite dans l'appareil donne immédiatement quelques taches très-légères. Au bout d'une heure et demie, il s'est formé un très-faible anneau gris non miroitant.

Tube IX c. — 4^e Tableau. — Pièce de conviction.

IV.—CONSIDÉRATIONS SUR LES RÉSULTATS OBTENUS. APPLICATIONS AUX QUESTIONS DE CHIMIE LÉGALE.

Pour faciliter l'appréciation de mes expériences, j'ai réuni les différents résultats auxquels je suis parvenu en un tableau qui permettra de les comparer entre eux et d'en déduire quelques conséquences.

DÉSIGNATIONS DES FILS DE FER SOUJES AUX EXPÉRIENCES.	NOMBRE D'ÉCHAN- TILLONS,	RÉSULTATS POSITIFS			RÉSULTATS NÉGATIFS.
		ANNEAUX MARQUÉS.	SIMPLES TRACES.	TOTAL.	
Fils de fer ordinaires	8	6	1	7	1
Fils de fer à carcasse	5	3	1	4	1
Cordes de piano,	8	4	2	3	5
Objets divers en fil de fer. . .	»	»	»	»	»
1 ^o Chapelets	6	1	3	4	2
2 ^o Épingles, etc.	7	3	1	4	3
3 ^o Clous de cercueil.	6	1	2	3	3
Nombre d'expériences.	40	15	10	25	15

A la simple inspection de ce tableau, on voit que des quarante échantillons analysés quinze seulement ont paru tout à fait exempts d'arsenic, tandis que les vingt-cinq autres en contiennent une plus ou moins grande proportion. Il est même probable qu'on aurait obtenu un plus grand nombre de résultats positifs si, au lieu de pratiquer des essais sur de faibles quantités de fil de fer, on avait agi sur des masses plus considérables. Cela démontre que la présence de l'arsenic dans le fil de fer est un fait beaucoup moins rare qu'on ne paraît l'avoir admis jusqu'à présent.

Les fils ordinaires et les fils à carcasse ont donné des résultats positifs plus nombreux, et des anneaux plus marqués que les autres fils essayés. Les résultats obtenus avec ces deux sortes de fil sont à peu près les mêmes, ce qui pouvait se prévoir, puisque ces fils ne diffèrent entre eux que par leur grosseur, c'est-à-dire par le diamètre des derniers trous de filière à travers lesquels ils ont passé. Je n'ai pas remarqué non plus que le recuit ait une grande influence sur la quantité d'arsenic contenue dans les fils de fer; cela se conçoit facilement, car cette opération se pratique en vase clos et à une température bien inférieure à celle que le fer a dû supporter pour passer au laminoir avant d'être soumis à l'étirage.

Les cordes de piano renferment quelquefois de l'arsenic, mais autant qu'on peut juger par le petit nombre d'expériences que j'ai entreprises, ce ne serait qu'accidentellement et en faible quantité, puisque un seul échantillon en a fourni une proportion notable. Je ne crois pas, du reste, qu'on doive renoncer à l'emploi de ces fils dans les laboratoires; mais il sera peut-être bon de ne pas s'en servir sans examen préalable, dans certaines circonstances où l'on a besoin de fer à l'état de pureté.

Quant aux essais que j'ai pratiqués sur les objets fabriqués en fil de fer, ils me paraissent dignes d'attirer l'attention des personnes qui s'occupent de chimie légale.

En effet, il résulte de ces expériences que trois épingles à cheveux d'une part, une chaînette de chapelet d'une autre, peuvent donner des anneaux métalliques assez marqués pour permettre à des experts d'affirmer la présence de l'arsenic dans les substances qui les ont fournis.

On sait de quelle importance il est, dans un cas d'empoisonnement présumé par l'arsenic, de rechercher ce métalloïde dans toutes les matières se trouvant dans les cercueils qui peuvent en contenir à la rigueur une petite

quantité. Aussi est-il prescrit aux experts d'analyser la terre qui entoure le cadavre, toutes les fois qu'il n'a pas été renfermé dans une bière ou que celle-ci est mal close. Il sera donc utile, quand on aura décelé la présence de l'arsenic dans les matières suspectes, de poursuivre ces investigations sur les épingles, chapelets et autres objets en fer qu'on aura pu découvrir au milieu d'elles, avant de formuler une opinion sur l'origine du poison dans le cadavre soumis à l'expertise.

Enfin, quoique tous les essais que j'ai tentés sur les vis et les clous de cerceuil n'aient pu me faire découvrir dans ces corps que des traces d'arsenic, comme de nouvelles expériences faites dans le même but pourraient conduire à des résultats positifs plus concluants, je pense qu'il sera bon de soumettre également ces objets à l'analyse, dans les cas d'exhumation juridique.

Je dois à l'obligeance de M. Loir, professeur à la Faculté des sciences de Besançon, l'observation d'un cas de chimie légale dans lequel les experts n'ont pas pu se prononcer, à cause de la présence de l'arsenic dans un chapelet trouvé au milieu des débris cadavériques.

OBSERVATION. — Une aubergiste de *Bief-du-Four*, arrondissement d'Arbois (*Jura*), perd successivement dans l'espace de quelques mois ses trois enfants :

Marie-Félicienne, âgée de six ans, décédée le 14 janvier 1855 ;

Élise-Félicie, âgée de huit ans, décédée le 15 février suivant ;

Marie-Olympe, âgée de onze ans, décédée le 28 mars de la même année.

Dans le courant de l'année suivante, des circonstances particulières (*accidents graves éprouvés par dix personnes chez la mère de ces enfants, après avoir mangé des pains contenant une grande quantité d'arsenic*) font supposer que ces trois enfants ont été victimes d'un empoisonnement. Leurs restes sont exhumés le 23 août 1856 pour être soumis à l'analyse.

Le 6 décembre 1856, MM. Émile Delacroix, docteur en médecine, professeur à l'École secondaire de médecine de Besançon, Hippolyte Gouillaud, docteur ès sciences, professeur au lycée de Besançon, et Adrien Loir, professeur à la Faculté des sciences, sont commis à l'effet de « rechercher » si la partie des résidus cadavériques des trois enfants ***, morts en 1855, » résidus conservés par les premiers experts, mais non soumis à l'analyse

» chimique, offrirait, surtout le déliquium noirâtre, quelques traces d'acide arsénieux.»

Sans entrer dans tous les détails du rapport des experts, j'en extrais les parties suivantes qui suffiront pour établir les faits.

Les résidus cadavériques sont contenus dans des *seilles* ou baquets, fermées, scellées et portant des étiquettes.

La seille n° 1 renferme les restes de *Marie-Félicienne*, décédée le 14 janvier.

La seille n° 3, ceux d'*Élise-Félicie*, décédée le 15 février.

La seille n° 2, ceux de *Marie-Olympe*, décédée le 28 mars.

SEILLE N° 1. — A l'ouverture de cette seille, on ne constate qu'une faible odeur de fumier qui n'est même pas très-désagréable.

On y distingue les débris d'un squelette d'enfant, dont la boîte osseuse de la tête est entière et sans cheveux, un déliquium noirâtre et mêlé de parties terreuses et blanchâtres et de morceaux de linceul fortement humectés. Ce déliquium est sans action sur le papier de tournesol; on ne peut l'attribuer à aucun organe en particulier.

On trouve mêlés à ce déliquium quelques grains de bois provenant d'un chapelet à monture de fer.

SEILLE N° 3. — Matières dans le même état que dans la précédente.

On y trouve une portion de chapelet formé de grains en bois dont la monture est en cuivre.

SEILLE N° 2. — Matières dans le même état que dans les deux autres seilles.

On distingue dans le déliquium un morceau de tissu animal dont on ne peut indiquer l'origine, fortement chargé d'une matière verte contenant une grande proportion de cuivre.

Ce déliquium contient sept grains de chapelet, dont cinq en verre bleu, deux en verre opalin, avec monture de cuivre.

Les experts ont employé pour la carbonisation des matières organiques l'acide sulfurique en opérant en vase clos, pour leur destruction, l'eau régale en suivant le procédé de MM. Malaguti et Sarzeau; chacun de leurs trai-

tements a porté sur environ 500 grammes de matière avec les mêmes poids d'acides.

Je ne décrirai pas toutes leurs opérations, je me contenterai d'indiquer les résultats qu'ils ont obtenus avec l'appareil de Marsh :

1° Pour les restes de *Marie-Félicienne*, décédée le 14 janvier, à l'âge de six ans, deux anneaux *arsenicauz* métalliques miroitants, de 3 centimètres de longueur environ ;

2° Pour ceux d'*Élise-Félicie*, décédée le 15 février, à l'âge de huit ans, un très-faible anneau arsenical ;

3° Pour les résidus de *Marie-Olympe*, décédée le 28 mars, à l'âge de onze ans, aucun soupçon d'anneau.

Analyse du chapelet trouvé dans la seille n° 1.—Les grains de bois de ce chapelet étaient disséminés dans le déliquium. D'un côté sept, de l'autre huit de ces grains étaient encore attachés les uns aux autres : leur monture était en fer, comme l'ont démontré les réactions fournies par l'ammoniaque, le ferrocyanure de potassium et le sulfocyanure de la même base sur une partie d'un de ces fragments qui a été dissoute dans l'acide nitrique.

Les deux fragments de ce chapelet ayant été lavés avec soin à l'eau distillée, on en a détaché la monture qui a été traitée par l'acide azotique pur. La solution a été évaporée à siccité, et après refroidissement on y a ajouté de l'acide sulfurique. Après une seconde évaporation, le résidu a été repris par l'eau bouillante où il s'est dissout complètement. La liqueur filtrée a alors été introduite par fractions dans un appareil de Marsh ayant fonctionné à blanc pendant trois quarts d'heure.

Moins de trois minutes après l'introduction de la première partie du liquide suspect, est apparue la première trace d'un anneau métallique qui est devenu miroitant. Au bout d'une demi-heure, toute la liqueur ayant été introduite, l'anneau occupait une longueur de $\frac{1}{4}$ centimètres dans le tube. Soumis à divers traitements, cet anneau a présenté tous les caractères de l'arsenic.

Dans leurs conclusions, les experts se sont contentés de citer les résultats obtenus dans l'analyse des restes des trois enfants, d'une part, dans celle du chapelet trouvé dans la première seille, de l'autre, en laissant à la

chambre des mises en accusation le soin de se prononcer. A la suite de ce rapport, cette chambre n'a pas poursuivi l'inculpée pour ce fait.

Si nous examinons les faits qui ont donné lieu à l'enquête et les résultats obtenus dans l'expertise, nous verrons qu'ils sont parfaitement d'accord avec les données de la science, et qu'il est facile de les expliquer en supposant que les trois enfants aient été victimes d'empoisonnements simultanés.

En effet, le plus jeune enfant, qui est le plus faible, a péri peu de temps après l'ingestion du poison, de sorte qu'on doit retrouver dans ses organes presque tout l'arsenic qui a été introduit dans l'estomac.

Le second a pu résister plus longtemps aux effets du poison, et il ne meurt que lorsqu'une grande partie en a été éliminée; il n'y a donc rien d'étonnant qu'on n'ait découvert que des traces d'arsenic dans ses restes.

Quant à l'aîné, qui n'a péri que deux mois plus tard, il a succombé *non aux effets, mais aux suites* de l'empoisonnement : au bout de ce temps tout l'arsenic a été rejeté, de sorte qu'il n'en fournit pas la moindre quantité à l'analyse.

Ainsi les résultats sont entièrement compatibles entre eux dans l'hypothèse d'un empoisonnement. Mais les experts trouvent dans le premier cadavre, le seul qui puisse fournir une preuve convaincante, des grains de chapelet dont la monture en fer contient de l'arsenic : dès lors comme ils ne connaissent aucun des symptômes éprouvés par les enfants avant leur mort, ils doivent se borner à citer les faits sans en tirer aucune conséquence.

Cette observation montre, comme mes analyses, que certains objets en fil de fer introduits dans les cercueils peuvent contenir assez d'arsenic pour qu'il soit impossible de reconnaître l'origine de ce métalloïde dans un cadavre : il faut donc avoir soin, comme je l'ai déjà recommandé, dans les expertises judiciaires, de soumettre à l'analyse chimique les objets en fil de fer qui se trouveraient mêlés aux débris organiques.

V. — CONCLUSIONS.

Des divers essais sur les fils de fer auxquels je me suis livré, je crois pouvoir tirer les conclusions suivantes :

1° Un grand nombre de fils de fer du commerce, tant recuits que non recuits, contiennent de l'arsenic en quantité notable; ce qui ne paraît pas généralement connu, et ce qu'on serait d'autant moins porté à admettre qu'on attribue à l'arsenic la propriété de rendre le fer cassant et d'altérer sa ductilité.

2° Les cordes de piano, qui sont considérées comme la forme sous laquelle se trouve le fer le plus pur dans le commerce, peuvent, comme les autres fils de fer, renfermer une certaine quantité d'arsenic.

Si cette quantité n'est pas assez considérable pour faire rejeter des laboratoires l'emploi de ces cordes, il est utile cependant de connaître ce fait; peut-être même, dans certains cas où l'on aura besoin de fer chimiquement pur, ne faudra-t-il pas employer ces fils sans analyse préalable.

3° Les divers objets fabriqués en fil de fer qui peuvent se trouver dans les cercueils, tels qu'épingles à cheveux, agrafes, chapelets, contiennent quelquefois une proportion d'arsenic assez forte pour que des experts puissent en constater la présence dans l'analyse de résidus cadavériques contenant quelques-uns de ces objets. Par conséquent, toutes les fois qu'on trouvera dans les débris d'organes suspects des épingles, chaînes de chapelets, etc., on devra les recueillir pour les essayer à part et pour s'assurer que l'arsenic qu'on aura pu découvrir ne provient pas de ces objets.

4° Enfin, quoique tous les essais que j'ai tentés sur les clous et les vis de cercueil aient été infructueux, je crois qu'il serait également utile, dans certaines circonstances, de poursuivre ces investigations sur ces corps, puisque rien ne démontre qu'ils ne puissent contenir de l'arsenic.

Telle est l'étendue et la portée des expériences que j'ai entreprises sur les fils de fer et dont je viens de présenter un aperçu dans cette thèse.

Pour compléter ces études et leur donner un caractère scientifique, il faudrait entreprendre le dosage des quantités d'arsenic que renferme chacune des espèces de fil de fer que j'ai énumérées plus haut en indiquant

l'origine de chaque espèce et les fontes et les mines dont elle provient. C'est là un travail que je me propose de reprendre plus tard, quand j'aurai pu me procurer des échantillons de provenances certaines.

Qu'il me soit permis, en terminant, de remercier MM. Gaultier de Claubry, Guibourt et Grassi de la bienveillance qu'ils m'ont toujours témoignée pendant la durée de mes cours à l'école.

Non à imprimer,

Le Directeur de l'École.

BUSSY.

Liste des anneaux métalliques et autres dépôts provenant de ces expériences
qui ont été conservés comme pièces de conviction.

I^{er} TABLEAU.

Fils de fer ordinaires.

- I. — Arséniate d'argent. Fil n° 13, recuit, 5 gr. (6^e Essai, 2^e expérience).
II. — Anneau arsenical et sulfure d'argent. Fil clair, n° 6, 5 gr. (7^e Essai).
III. *id.* Fil recuit, n° 3, 5 gr. (2^e Essai).
IV. *id.* *id.* n° 4, 5 gr. (3^e Essai).
V. *id.* *id.* n° 6, 5 gr. (4^e Essai).
VI. *id.* Fil clair, n° 8, 5 gr. (8^e Essai).
VII. *id.* Fil recuit, n° 13, 5 gr. (6^e Essai, 1^{re} expérience).

II^e TABLEAU.

Fils de fer à carcasse.

- I a. — Arséniate d'argent. Fil recuit, n° 40, 5 gr. (9^e Essai, 2^e expérience).
II a. — *id.* Fil clair, n° 46, 5 gr. (13^e Essai, 2^e expérience).
III a. — Anneau arsenical. Fil recuit, n° 10, 2 gr. 50 (9^e Essai, 1^{re} expér.).
IV a. *id.* *id.* n° 12, 5 gr. (10^e Essai).
V a. *id.* Fil clair, n° 46, 5 gr. (13^e Essai, 1^{re} expérience).
VI a. *id.* Fil recuit, n° 20, 5 gr. (12^e Essai).

III^e TABLEAU.

Cordes de piano.

- I b. — Arséniate d'argent. Fil n° 7, 5 gr. (14^e Essai, 2^e expérience).
II b. *id.* Fil n° 12, 5 gr. (18^e Essai).
III b. — Sulfure d'argent. Fil n° 7, 5 gr. (14^e Essai, 2^e expérience).
IV b. — Anneau arsenical. Fil n° 7, 2 gr. 50 (14^e Essai, 1^{re} expérience).
V b. *id.* Fil n° 12 (autre provenance), 4 gr. 20 (19^e Essai).

IV* TABLEAU.

Objets fabriqués en fil de fer.

- Ic. — Arséniate d'argent. 3 Épingles à cheveux doubles (28^e Essai, 1^{re} exp.)
IIc. *id.* 2 Clous de cercueil (35^e Essai).
IIIc. — Sulfure d'arsenic et trace d'anneau métallique. 6 Épingles doubles
(29^e Essai).
IVc. — Sulfure d'arsenic, acide arsénieux, anneau arsenical. 5 Agrafes
(34^e Essai).
Vc. — Anneau arsenical. 3 Épingles doubles (28^e Essai, 1^{re} expérience).
VIc. *id.* 8 Épingles doubles (29^e Essai, 1^{re} expérience).
VIIc. *id.* Chainette de fer, 5 gr. (27^e Essai).
VIIIc. *id.* 15 Pointes de Paris, 4 gr. 50 (39^e Essai).
IXc. *id.* 1 Vis de cercueil, 9 gr. (40^e Essai).
Xc. *id.* Monture de chapelet, 2 gr. 20 (26^e Essai).
XIc. *id.* Monture de chapelet, 2 gr. 10 (25^e Essai).



